

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-033106

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

---

(51)Int.Cl. H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

---

(21)Application number : 2000-216825 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 18.07.2000 (72)Inventor : MAEDA KOICHIRO

---

(54) SLURRY FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY ELECTRODE AND  
ITS UTILIZATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary battery having high capacity and a reduced charging time.

SOLUTION: This slurry for a lithium ion secondary battery electrode contains a cellulose ether compound, rubber particles, water and an active material. The electrode is obtained by using the slurry for the lithium ion secondary battery electrode characterized in that the average polymerization degree of the cellulose ether compound is 150 to 300 and the active material is a carbonaceous material having a graphitization degree of 0.80 or more, and the lithium ion secondary battery is manufactured by using it.

---

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
  3. In the drawings, any words are not translated.
-

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The slurry for rechargeable lithium-ion battery electrodes characterized by being a slurry for rechargeable lithium-ion battery electrodes containing a cellulose ether compound, a rubber particle, water, and an active material, and for the average degree of polymerization of the cellulose ether compound concerned being less than [ 150 or more ] 300, and active materials being 0.8 or more carbonaceous ingredients whenever [ graphitization ].

[Claim 2] The negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries manufactured using the slurry according to claim 1.

[Claim 3] The rechargeable lithium-ion battery equipped with the negative electrode according to claim 2.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the slurry for rechargeable

lithium-ion battery electrodes, and its use. It is related with the slurry for rechargeable lithium-ion battery electrodes containing a cellulose ether compound, a rubber particle, water, and an active material, and its use in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the spread of personal digital assistants, such as a notebook sized personal computer, a cellular phone, and PDA, is remarkable. The rechargeable lithium-ion battery (it may only be hereafter called a "cell") is used abundantly at the rechargeable battery used for the power source of these personal digital assistants. The personal digital assistant searched for more comfortable portability, and miniaturization, thin-shape-izing, lightweight-izing, and high performance-ization progressed quickly. Consequently, a personal digital assistant is used at various places. Miniaturization, thin-shape-izing, lightweight-izing, and high performance-ization has been required the same with receiving a personal digital assistant also to a cell with increase of the use range.

[0003] For the improvement in the engine performance of such a cell, amelioration of an electrode, the electrolytic solution, and other cell members is considered. About the electrode, the examination about the binder for holding an active material, and an active material besides examination of the charge

collector itself to a charge collector is also made. Usually, the binder which consists of a polymer of arbitration holds an active material to a charge collector, and forms the electrode. Such an electrode mixes a binder and a liquefied medium, adds the additive of arbitration to this if needed, obtains a binder constituent, adds an active material to this, and the slurry for electrodes, nothing, and this are applied to a charge collector, it dries, and it is manufactured. As a binder, use of fluorine system polymers, such as poly vinylidene fluoride (PVDF), and non-fluorine system polymers, such as diene system rubber, is proposed conventionally. Electrode manufacture is presented with these polymers as a slurry which added the active material to the binder constituent which the organic solvent was made to distribute in the dissolution or water.

[0004] Adding the carboxymethyl cellulose of 0.5-1 average degree of polymerization 300-1,800 and whenever [ etherification ] to the binder constituent which consists of a giant-molecule latex is proposed by JP,11-67213,A. Although it is indicated that this binder constituent gives the electrode excellent in a discharge property, high-capacity-izing, a charge-and-discharge cycle property, and stability, it is not shown clearly which grade that cell capacity is. Recently, extension of the time of a personal digital assistant, compaction of the charging time, etc. are desired, and high-capacity-izing of a cell and compaction of a charge rate, i.e., the

improvement in a rate property, serve as pressing need. However, even if it used the binder constituent known previously, it was difficult to reconcile high-capacity-izing of a cell, and improvement in a rate property.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the present condition of the above techniques, the purpose of this invention has a high capacity, and it is to offer the slurry for electrodes which can give the rechargeable lithium-ion battery excellent in the rate property.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In the slurry for rechargeable lithium-ion battery electrodes containing a cellulose ether compound, a rubber particle, water, and an active material, when artificers combined and used the high carbonaceous ingredient of whenever [graphitization] as an active material, using a cellulose ether compound with low polymerization degree and the negative electrode was manufactured, they found out that high-capacity-izing of a rechargeable lithium-ion battery and improvement in a rate property could be reconciled also unexpectedly.

[0007] In this way, according to this invention, the slurry for rechargeable lithium-ion battery electrodes characterized by being a slurry for rechargeable lithium-ion battery electrodes containing a cellulose ether compound, a rubber

particle, water, and an active material as the first invention, and for the average degree of polymerization of the cellulose ether compound concerned being less than [ 150 or more ] 300, and active materials being 0.8 or more carbonaceous ingredients whenever [ graphitization ] is offered.

[0008] Furthermore, the negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries manufactured as the second invention using the slurry concerning the first invention is offered, and the rechargeable lithium-ion battery equipped with the negative electrode concerning the second invention is further offered as the third invention.

[0009]

[Embodiment of the Invention] 1. The slurry for electrodes of slurry this invention for rechargeable lithium-ion battery electrodes is a slurry containing the high carbonaceous ingredient of a degree of graphitization as a cellulose ether compound, a rubber particle and water with low polymerization degree, and an active material. The cellulose ether compound contained in a slurry is characterized by the average degree of polymerization because it is [ or more 150 ] less than 300. The solubility to the water of a cellulose ether compound can be secured as the average degree of polymerization of a cellulose ether compound is this range, an electrode with a smooth front face can be obtained, and high-capacity-izing of a cell and improvement in a rate property can be



reconciled further. If average degree of polymerization is too small, although a rate property becomes good, cell capacity will become low, and conversely, if polymerization degree exceeds the above-mentioned range, reservation of the high cell capacity in a high rate (they are many conditions about the amount of currents at the time of charge) will become difficult. About whenever [ cellulose ether compound's etherification ], although there is no limitation according to rank, the thing of 0.5-1.0 is usually used preferably.

[0010] As an example of a cellulose ether compound, an alkali-metal salt and ammonium salt, such as a carboxymethyl cellulose, a carboxyethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose and these lithium salt, sodium salt, and potassium salt, are mentioned. Also in these, the alkali-metal salt of a carboxymethyl cellulose is desirable. The content of the cellulose ether compound in the slurry of this invention is usually 0.2 - 5 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight based on slurry weight, and the content (solid content conversion) of rubber is usually 0.2 - 40 % of the weight preferably 0.1 to 60% of the weight.

[0011] What is necessary is just to usually prepare the rubber particle and water in a slurry in the state of the water dispersion of rubber. As a water dispersing element of such a rubber particle, for example Styrene and conjugated diene copolymer (SB) rubber latexes, such as styrene butadiene copolymer rubber (SBR), Nitril and conjugated diene copolymer rubber latexes, such as nitril

butadiene copolymer rubber (NBR), The polymerization of silicone rubber latexes, such as polyorganosiloxane, and acrylic-acid alkyl ester, Or fluorine rubber latexes, such as an acrylic rubber latex obtained by copolymerization with acrylic-acid alkyl ester, ethylenic unsaturated carboxylic acid, and/or other ethylenic unsaturated monomers and vinylidene fluoride copolymer rubber, are mentioned.

[0012] Although especially the manufacture approach of the water dispersion of rubber is not restricted, a predetermined monomer can be manufactured an emulsion polymerization or by carrying out a suspension polymerization according to a conventional method usually, respectively. for example, an "experimental science lecture" -- the approach indicated by the 28th volume, and (the edited by Chemical Society of Japan and the Maruzen Co., Ltd. issue) -- To a well-closed container with an agitator and heating apparatus, namely, water, a dispersant and an emulsifier, The dispersion liquid which the rubber particle distributed in water can be obtained by the approach of making a polymerization starting by the approach of raising temperature, making water distributing or emulsifying a monomer etc. and stirring [ in addition, stir an additive, an initiator, and monomers, such as a cross linking agent, so that it may become a predetermined presentation, ] it etc.

[0013] In the slurry for rechargeable lithium-ion battery electrodes of this

invention, a 0.8 or more-degree of graphitization carbonaceous ingredient is used as an active material. As for a degree of graphitization, it is desirable that it is 0.85 or more. In addition, a degree of graphitization is measured from diffraction patterns of an X diffraction, such as the 002nd peak. The charge duration of a cell increases that a degree of graphitization is less than 0.8, and a rate property falls. The artificial graphite by which the degree of graphitization was calcinated above 2,000 degrees C as an example of 0.8 or more carbonaceous ingredients, graphite, a natural graphite, MCMB, a pitch based carbon fiber, etc. are mentioned, and a natural graphite is desirable in these.

[0014] Although especially the amount of the active material in the slurry for cell electrodes of this invention is not restricted, they are usually 30 to 500 times preferably ten to 1,000 times on weight criteria to a rubber particle. If there are too few amounts of active materials, an inactive part will increase in the active material layer formed in the charge collector, the function as an electrode will become inadequate, and improvement in the rate property of a cell will tend to become achievement difficulty. Moreover, if there are too many amounts of active materials, it will not be enough fixed to a charge collector, but an active material will drop come to be easy. In order to adjust the water in the slurry of this invention to the concentration which is easy to apply to a charge collector -- required -- the amount -- a total of 100 weight sections of a cellulose ether

compound, a rubber particle, and an active material -- receiving -- the 20 - 1,000 weight section -- it is the 50 - 500 weight section preferably.

[0015] To the slurry of this invention, additives which raise the coating nature, such as a viscosity controlling agent and a plasticizer, can be used together if needed. As the example, water-soluble polymers, such as the completeness of the copolymer of the copolymer of polyacrylate, such as sodium polyacrylate, polyvinyl alcohol, polyethylene oxide, a polyvinyl pyrrolidone, an acrylic acid or acrylate, and vinyl alcohol, a maleic anhydride, a maleic acid or a fumaric acid, and vinyl acetate or a partial saponification object, denaturation polyvinyl alcohol, denaturation polyacrylic acid, a polyethylene glycol, polycarboxylic acid, an ethylene-vinylalcohol copolymer, and a vinyl acetate polymer, etc. are mentioned. The operating rate of these additives can be chosen freely if needed. Moreover, electric conduction material like carbon, such as activated carbon, or a metal powder etc. can be added in the range which does not check the purpose of this invention.

[0016] 2. The negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries of negative-electrode this invention for rechargeable lithium-ion batteries is manufactured by applying the slurry of above-mentioned this invention to charge collectors, such as a metallic foil, drying and fixing an active material to a current collection body surface. Although a charge collector will not be restricted

especially if it consists of a conductive ingredient, metal things, such as iron, copper, aluminum, nickel, and stainless steel, are usually used for it. Although especially a configuration is not restricted, either, the thing of the shape of a sheet with a thickness of about 0.001-0.5mm is usually used.

[0017] Especially the method of application to the charge collector of a slurry is not restricted, either. For example, it is applied by a doctor blade method, a dip method, the reverse roll method, the direct rolling method, the gravure method, the extrusion method, immersion, brush coating, etc. Although especially the amount to apply is not restricted, either, the thickness of the active material layer formed after drying a slurry is the amount of extent usually preferably set to 0.01-2mm 0.005-5mm. Especially the desiccation approach is not restricted, either, for example, desiccation by the exposure of warm air, hot blast, the desiccation depended in the damp style, a vacuum drying, infrared radiation (\*\*), an electron ray, etc. is mentioned. Stress concentration usually happens, and a crack goes into an active material layer, or in the speed range of extent where an active material layer does not exfoliate from a charge collector, desiccation conditions are adjusted so that it can dry as early as possible. Furthermore, an electrode may be stabilized by pressing the charge collector after desiccation. Approaches, such as the die press and a roll press, are mentioned as the press approach.

[0018] 3. The rechargeable lithium-ion batteries of rechargeable lithium-ion battery this invention are the electrolytic solution, the above-mentioned negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries, and a thing further manufactured according to a conventional method using components, such as a separator, if needed including a positive electrode. The manufacture approach of a rechargeable lithium-ion battery is good by the approach used regularly. For example, it breaks [ which rolls a positive electrode and a negative electrode according to superposition and a cell configuration through a separator ], puts into a cell container, and is manufactured by pouring in and obturating the electrolytic solution. The configurations of a cell may be any, such as a coin mold, a carbon button mold, a sheet mold, cylindrical, a square shape, and a flat mold.

[0019] A positive electrode is manufactured using lithium content compound metallic oxides, such as  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ , and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , etc. as an active material. As long as the electrolytic solution is used for rechargeable lithium-ion batteries, any are sufficient as it, and it should just usually choose what demonstrates the function as a cell according to the class of a negative-electrode active material and positive active material. As an electrolyte, for example, each lithium salt better known than before can use it, and  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ , etc. are mentioned.

[0020] Although it is not limited especially if the solvent (electrolytic-solution

solvent) in which these electrolytes are dissolved is usually used Propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, Lactone, such as gamma-butyrolactone, such as dimethyl carbonate and diethyl carbonate; Trimethoxy methane, 1, 2-dimethoxyethane, diethylether, 2-ethoxyethane, Sulfoxides [ , such as ether; dimethyl sulfoxide, ], such as a tetrahydrofuran and 2-methyl tetrahydrofuran; 1, 3-dioxolane, Nitrogen-containing compounds, such as oxo-run; acetonitriles, such as the 4-methyl -1 and 3-dioxolane, and nitromethane; Methyl formate, Oxazolidinone [ , such as organic-acid ester; jig lime; TORIGU lime; sulfolan; 3-methyl-2-oxazolidinone, ], such as methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl propionate, and ethyl propionate; 1, 3-propane sultone, Independent or two or more sorts of mixed solvents, such as sultones [ , such as 1, 4-butane sultone and the North America Free Trade Agreement sultone ];, can be used.

[0021]

[Example] Although an example is given to below and this invention is concretely explained to it, this invention is not limited to this. In addition, especially the section and % in an example are weight criteria as long as there is no notice. In the example and the example of a comparison, the cell property was measured by the following approaches.

Discharge capacity: The discharge capacity (unit = mAh/g (per active material)) of 30 cycle eye was calculated with the galvanostatic process of 0.01C from 0V to 1.2V under 25-degree-C ambient atmosphere using the coin mold cell manufactured by the following approach, respectively. It is a result with them, so that this value is large. [ there are few decreases of capacity and sufficient ]

[0022] Charge-and-discharge rate property: The discharge capacity (unit mAh/g (per active material)) of 30 cycle eye [ in / a Measuring condition in test temperature of 40 degrees C, and / for the amount of constant current / each amount of constant current ] was measured by the same approach as measurement of the above-mentioned discharge capacity to 0.1C, 0.5C, and 1C, respectively except modification \*\*\*\*\*. The rate of the discharge capacity (unit mAh/g (per active material)) of 30 cycle eye measured by each galvanostatic process (25 degrees C and 40 degrees C to the discharge capacity of 30 cycle eye measured by the galvanostatic process of 0.01C) was computed by the percentage. It suggests that high-speed charge is so possible that this value is large.

[0023] The slurry for rechargeable lithium-ion battery negative electrodes prepared in the manufacture examples 1 and 2 and the examples 1 and 2 of a comparison of a coin mold cell was applied to homogeneity with the doctor blade method at copper foil (18 micrometers in thickness), for 120 degrees C and 15



minutes, after drying with a dryer and carrying out reduced pressure drying at 5mmHg(s) and 120 degrees C with a vacuum dryer further for 2 hours, it compressed so that an active material consistency served as 1.5 g/cm<sup>3</sup> by the biaxial roll press, and the negative electrode was obtained. In this way, the obtained electrode was clipped in a circle with a diameter of 15mm. The metal lithium with a diameter of 15mm was used as a positive electrode.

[0024] The separator which consists of porosity film made from circular polypropylene with a diameter [ of 18mm ] and a thickness of 25 micrometers was made to intervene, it has arranged so that an active material may counter the lithium metal of a counter electrode, and a positive electrode may contact superposition and a sheathing container base, and further, the expanded metal has been arranged on a negative electrode and it contained in the coin mold sheathing container (0.25mm in the diameter of 20mm, height of 1.8mm, stainless steel thickness) of the product made from stainless steel which installed packing made from polypropylene.

[0025] The electrolytic solution was poured in so that air might not remain into a container, packing made from polypropylene was made to mind, and the cap of stainless steel with a thickness of 0.2mm was put on the sheathing container, it fixed to it, the cell can was closed, and the coin mold cell with a diameter [ of 20mm ] and a thickness of about 2mm was manufactured. The electrolytic

solution used for propylene carbonate / ethylene carbonate / diethyl carbonate / dimethyl carbonate / methylethyl carbonate =20/20/20/20/20 (20-degree C volume ratio) the solution which dissolved by the concentration whose LiPF<sub>6</sub> is one mol/l.

[0026] The amount used as the degree of polymerization shown in examples 1 and 2, the example 1 of a comparison, and two table 1, the carboxymethylcellulose sodium 3 section which has whenever [ etherification ], and the amount of solid content 3 section of a styrene butadiene copolymer rubber latex (35% of styrene contents, 40% of solid content concentration) was mixed, and the binder constituent was obtained, the natural-graphite (degree of graphitization 0.99) 94 section was added to this, the water 110 section was added further, it fully mixed, and the slurry for cell electrodes was obtained. The negative electrode was manufactured using the obtained slurry, the cell was manufactured further, and discharge capacity and a charge-and-discharge rate property were evaluated. A result is shown in Table 1.

[0027]

[Table

1]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
平均重合度		1 5 0	2 9 0	1 2 0	3 2 0
エーテル化度		0 . 8	0 . 7	0 . 8	0 . 7
放電容量		3 1 0	3 2 0	2 5 0	3 2 0
レート特性	0 . 1 C	9 8 %	9 7 %	9 8 %	9 5 %
	0 . 5 C	9 0 %	9 1 %	8 8 %	8 6 %
	1 C	8 3 %	8 1 %	7 5 %	4 2 %

[0028]

[Effect of the Invention] If the negative electrode created from the slurry of this invention containing the cellulose ether compound and rubber particle which have low polymerization degree, water, and the high carbonaceous ingredient of a degree of graphitization is used, capacity will be high and the rechargeable lithium-ion battery whose charge rate improved will be obtained.

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル <sup>7</sup> (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/58		4/58	
10/40		10/40	

審査請求 未請求 請求項の数3 ○ L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-216825(P2000-216825)

(22)出願日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(71)出願人 090229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 前田 耕一郎

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

(72)発明者 神崎 敦浩

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74)代理人 100070792

弁理士 内田 幸男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池電極用スラリーおよびその利用

(57)【要約】

【課題】 容量が高く、かつ充電時間が短縮されたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 セルロースエーテル化合物とゴム粒子と水と活物質を含むリチウムイオン二次電池電極用スラリーであって、セルロースエーテル化合物の平均重合度が150以上300未満であり、かつ活物質が黒鉛化度0、80以上の炭素質材料であることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用スラリーを用いて電極を得、これを用いてリチウムイオン二次電池を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロースエーテル化合物とゴム粒子と水と活物質を含むリチウムイオン二次電池電極用スラリーであって、当該セルロースエーテル化合物の平均重合度が 150 以上 300 未満であり、かつ活物質が黒鉛化度 0.8 以上の炭素質材料であることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用スラリー。

【請求項 2】 請求項 1 記載のスラリーを用いて製造されたリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 3】 請求項 2 記載の負極を具えたリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【00001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウムイオン二次電池電極用スラリーおよびその利用に関する。さらに詳しくは、セルロースエーテル化合物とゴム粒子と水と活物質を含むリチウムイオン二次電池電極用スラリー、およびその利用に関する。

## 【00002】

【従来の技術】近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDA などの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池（以下、単に「電池」ということがある）が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性を求め、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進んだ。その結果、携帯端末は様々な場で利用されるようになっていく。利用範囲の増大に伴って電池に対しても、携帯端末に対するのと同様に小型化、薄型化、軽量化、高性能化が要求されてきた。

【00003】こうした電池の性能向上のために、電極、電解液、その他の電池部材の改良が検討されている。電極については、活物質や集電体そのものの検討の他、活物質を集電体に保持するためのバインダーに関する検討もなされている。通常、任意の重合体からなるバインダーが活物質を集電体に保持して電極を形成している。こうした電極は、バインダーと液状媒体とを混合し、これに必要に応じて任意の添加剤を加えてバインダー組成物を得、これに活物質を加えて電極用スラリーとなし、これを集電体に塗布、乾燥して製造される。バインダーとしては、従来よりポリビニリデンフルオライド（PVDF）などのフッ素系重合体や、ジエン系ゴムなどの非フッ素系重合体の使用が提案されている。これらの重合体は、有機溶剤に溶解または水に分散させたバインダー組成物に活物質を添加したスラリーとして電極製造に供されている。

【00004】特開平 11-67213 号には、高分子ラテックスからなるバインダー組成物に平均重合度 300 ~ 1,800、エーテル化度 0.5 ~ 1 のカルボキシメチルセルロースを添加することが提案されている。このバインダー組成物は、放電特性、高容量化、充放電サイク

ル特性、安定性に優れた電極を与えることが記載されているものの、その電池容量がどの位であるかは明らかにされていない。最近では、携帯端末の使用時間の延長や充電時間の短縮などが望まれ、電池の高容量化と充電速度の短縮、すなわち、レート特性の向上が急務となっている。しかしながら、先に知られたバインダー組成物を用いても、電池の高容量化とレート特性の向上とを両立させることは困難であった。

## 【00005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような技術の現況に鑑み、容量が高く、かつレート特性に優れたリチウムイオン二次電池を与えることができる電極用スラリーを提供することにある。

## 【00006】

【課題を解決するための手段】発明者らは、セルロースエーテル化合物とゴム粒子と水と活物質を含むリチウムイオン二次電池電極用スラリーにおいて、重合度の低いセルロースエーテル化合物を用い、かつ、活物質として黒鉛化度の高い炭素質材料を組み合わせて用いて負極を製造すると、意外にも、リチウムイオン二次電池の高容量化とレート特性の向上とを両立させることができることを発見した。

【00007】かくして、本発明によれば、第一の発明として、セルロースエーテル化合物とゴム粒子と水と活物質を含むリチウムイオン二次電池電極用スラリーであって、当該セルロースエーテル化合物の平均重合度が 150 以上 300 未満であり、かつ活物質が黒鉛化度 0.8 以上の炭素質材料であることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極用スラリーが提供される。

【00008】さらに、第二の発明として、第一の発明に係るスラリーを用いて製造されたリチウムイオン二次電池用負極が提供され、さらに第三の発明として、第二の発明に係る負極を具えたリチウムイオン二次電池が提供される。

## 【00009】

【発明の実施の形態】1. リチウムイオン二次電池電極用スラリー

本発明の電極用スラリーは、重合度が低いセルロースエーテル化合物とゴム粒子と水と、活物質として黒鉛化度の高い炭素質材料を含むスラリーである。スラリーに含まれるセルロースエーテル化合物は、その平均重合度が 150 以上 300 未満であることで特徴づけられる。セルロースエーテル化合物の平均重合度がこの範囲であると、セルロースエーテル化合物の水への溶解性が確保でき、表面が平滑な電極を得ることができ、さらに電池の高容量化とレート特性の向上とを両立させることができる。平均重合度が小さすぎるとレート特性はよくなるが電池容量が低くなり、逆に、重合度が上限範囲を超えると高レート（充電時の電流量を多い状態）での高電池容量の確保が困難となる。セルロースエーテル化合物の工

ーテル化度については格別の限定はないが通常0.5～1.0のものが好ましく用いられる。

【0010】セルロースエーテル化合物の具体例としては、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロース、ならびにこれらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩が挙げられる。これらの中では、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩が好ましい。本発明のスラリー中のセルロースエーテル化合物の含有量は、スラリー重量に基づき、通常0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%であり、またゴムの含有量（固形分換算）は、通常0.1～60重量%、好ましくは0.2～40重量%である。

【0011】スラリー中のゴム粒子と水は、通常ゴムの水分散液の状態にて調製すればよい。こうしたゴム粒子の水分散体としては、例えば、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム（SBR）などのスチレン・共役ジエン共重合体（SBR）ゴムラテックス、ニトリル・ブタジエン共重合体ゴム（NBR）などのニトリル・共役ジエン共重合体ゴムラテックス、ポリオラルガノシロキサンなどのシリコーンゴムラテックス、アクリル酸アルキルエステルとの重合、またはアクリル酸アルキルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸および／またはその他のエチレン性不飽和単量体との共重合により得られるアクリルゴムラテックス、ならびにビニリデンフルオライド共重合体ゴムなどのフッ素ゴムラテックスが挙げられる。

【0012】ゴムの水分散液の製造方法は特に制限されないが、通常、それぞれ所定の単量体を常法に従って乳化重合または懸濁重合することによって製造することができる。例えば、「実験化学講座」第28巻、（日本化学会編、丸善（株）発行）に記載された方法、すなわち、攪拌機および加熱装置付きの密閉容器に水、分散剤や乳化剤、架橋剤などの添加剤、開始剤および単量体を所定の組成になるように加え、攪拌して単量体などを水に分散または乳化させ、攪拌しながら温度を上昇させるなどの方法で重合を開始させる方法などによって、ゴム粒子が水に分散した分散液を得ることができる。

【0013】本発明のリチウムイオン二次電池電極用スラリーでは活物質として黒鉛化度0.8以上の炭素質材料が用いられる。黒鉛化度は0.85以上であることが好ましい。なお、黒鉛化度は、X線回折の002面などの回折図形から測定される。黒鉛化度が0.8未満であると電池の充電所要時間が増大し、レート特性が低下する。黒鉛化度が0.8以上の炭素質材料の具体例としては、2,000℃以上で焼成された人工黒鉛、グラファイト、天然黒鉛、MCMC、ピッチ系炭素繊維などが挙げられ、これらの中では天然黒鉛が好ましい。

【0014】本発明の電池電極用スラリー中の活物質の量は特に制限されないが、通常、ゴム粒子に対して重量基準で10～1,000倍、好ましくは30～500倍

である。活物質量が少なすぎると、集電体に形成された活物質層に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分になり、電池のレート特性の向上が達成困難になり易い。また、活物質が多すぎると活物質が集電体に十分固定されず脱落しやすくなる。本発明のスラリー中の水は、集電体に塗布しやすい濃度に調整するために必要であり、その量はセルロースエーテル化合物とゴム粒子と活物質の合計100重量部に対して20～1,000重量部、好ましくは50～500重量部である。

【0015】必要に応じて、本発明のスラリーには、その塗料性を向上させる粘度調整剤や流動化剤などの添加剤を併用することができる。その具体例としては、ポリアクリル酸ナトリウムなどのポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸またはアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸またはマレイン酸もしくはマレイン酸と酢酸ビニルの共重合体の完全または部分ケン化物、変性ポリビニルアルコール、変性ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、エチレン・ビニルアルコール共重合体、酢酸ビニル重合体などの水溶性ポリマーなどが挙げられる。これらの添加剤の使用割合は、必要に応じて自由に選択することができる。また、活性炭などのカーボンや金属粉のような導電材などを、本発明の目的を阻害しない範囲で添加することができる。

【0016】2. リチウムイオン二次電池用負極 本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、上記本発明のスラリーを金属箔などの集電体に塗布し、乾燥して集電体表面に活物質を固定することで製造される。集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、通常、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製のものをを用いる。形状も特に制限されないが、通常、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものを用いる。

【0017】スラリーの集電体への塗布方法も特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、スラリーを乾燥した後形成される活物質層の厚さが通常0.005～5mm、好ましくは0.01～2mmになる程度の量である。乾燥方法も特に制限されず、例えば真空乾燥、熱風、低湿度による乾燥、真空乾燥、（3）赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、通常は応力集中が起こって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く乾燥できるように調整する。さらに、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極を安定させてもよい。プレス方法としては、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

### 【0018】3. リチウムイオン二次電池

本発明のリチウムイオン二次電池は、電解液と上記のリチウムイオン二次電池用負極、さらに正極を含み、必要に応じてセパレータなどの部品を用いて、常法に従って製造されるものである。リチウムイオン二次電池の製造方法は常用される方法であり、例えば、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封入することによって製造される。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型などの何れであってもよい。

【0019】正極は、活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム含有複合金属酸化物などを用いて製造される。電解液は通常、リチウムイオン二次電池用に用いられるものであればいずれでもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。電解質としては、例えば、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ などが挙げられる。

【0020】これらの電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）は通常用いられるものであれば特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類； $\gamma$ -ブチラクトンなどのラクトン類；ニトロキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソランなどのオキソラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの含窒素化合物類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；ジグリム類；トリグリム類；スルホラン類；3-メチル-2-オキサソリジノンなどのオキサソリジノン類；1,3-プロパンスルホン、1,4-ブタンスルホン、ナフタンスルホンなどのスルホン類；などの単独もしくは二種以上の混合溶媒が使用できる。

### 【0021】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例における部および％は、特に断りがない限り重量基準である。実施例および比較例において、電池特性は以下の方法で測定した。

放電容量：下記の方法で製造したコイン型電池を用いて25℃雰囲気下、0Vから1.2Vまで、それぞれ0.01Cの定電流法によって30サイクル目の放電容量（単位：mAh/g（活物質当たり））を求めた。この値が大きいほど容量減が少なく良い結果である。

【0022】充放電レート特性：測定条件を、試験温度40℃、定電流量を0.1C、0.5C、および1Cに変更したこと以外は、上記の放電容量の測定と同様の方法により、各定電流量における30サイクル目の放電容量（単位：mAh/g（活物質当たり））をそれぞれ測定した。25℃、0.01Cの定電流法により測定された30サイクル目の放電容量に対する40℃での各定電流法により測定された30サイクル目の放電容量（単位：mAh/g（活物質当たり））の割合を百分率で算出した。この値が大きいほど、高速充電が可能であることを示唆する。

### 【0023】コイン型電池の製造

実施例1、2及び比較例1、2で調製されたリチウムイオン二次電池負極用スラリーを銅箔（厚さ18μm）に、ドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃、15分間乾燥機で乾燥した後、さらに真空乾燥機で5mmHg、120℃で2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって活物質密度が1.5g/cm<sup>3</sup>となるように圧縮し、負極を得た。こうして得られた電極を直径15mmの円形に切り抜いた。正極として、直径15mmの金属リチウムを使用した。

【0024】直径18mm、厚さ25μmの円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータを介在させて、活物質が対極のリチウム金属に対向するように重ね合わせ、外装容器底面に正極が接触するように配置し、さらに負極の上にエクスパンデメタルを配置し、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm）中に収納した。

【0025】容器内に空気が残らないように電解液を注入し、ポリプロピレン製パッキンを介させて外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型電池を製造した。電解液はプロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート/メチルエチルカーボネート=20/20/20/20/20（20℃での体積比）に $\text{LiPF}_6$ が1モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。

### 【0026】実施例1、2、比較例1、2

表1に示す重合度とエーテル化度を有するカルボキシメチルセルロースナトリウム3部と、スチレン・ブタジエン共重合体ゴムラテックス（スチレン含量3.5%、固形分濃度4.0%）の固形分3部となる量とを混合し、バインダー組成物を得、これに天然黒鉛（黒鉛化度0.99）9.4部を加え、さらに水11.0部を加えて十分に混合し、電池電極用スラリーを得た。得られたスラリーを用いて負極を製造し、さらに電池を製造し、放電容量と充放電レート特性を評価した。結果を表1に示す。

### 【0027】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
平均重合度	150	290	120	320
エーテル化度	0.8	0.7	0.8	0.7
放電容量	310	320	250	320
レート特性	0.1C	98%	97%	98%
	0.5C	90%	91%	88%
	1C	83%	81%	75%

【0028】

【発明の効果】低い重合度を有するセルロースエーテル化合物とゴム粒子と水と黒鉛化度の高い炭素質材料とを

含む本発明のスラリーから作成される負極を用いると、容量が高く、かつ充電速度が向上したりリチウムイオン二次電池が得られる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL06 AM03  
 AM04 AM05 AM07 CJ08 DJ08  
 PJ16 EJ12 HJ01 HJ11  
 5H050 AA02 AA08 BA17 CA08 CB07  
 DA03 DA11 EA23 FA17 GA10  
 HA01 HA11